

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218711

⑮ Int. Cl.

C 08 F 14/06
2/20
2/44

識別記号

MBF
MCR

庁内整理番号

7224-4J
2102-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル系重合体の製造方法

⑰ 特 願 昭62-51641

⑱ 出 願 昭62(1987)3月6日

⑲ 発 明 者 天 野 正 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式
会社高分子機能性材料研究所内
⑲ 発 明 者 渡 辺 純 一 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式
会社高分子機能性材料研究所内
⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 塩化ビニル又は塩化ビニルを含むビニル系単量体を水性媒体中において懸濁重合法により重合する塩化ビニル系重合体の製造方法において、

酸化防止剤、懸濁剤及び水からなる酸化防止剤分散液を、前記の重合系に添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の方法であって、酸化防止剤が、トリエチレングリコールビス(3-(3-ヒドロキシ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ノ-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ヒ-ブチルヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-ヒドロキシ-4-ヒドロキシトルエン、及び1, 6-ヘキサジオールビス(3-(3, 5-ジ-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-

トから選ばれる少なくとも1種である方法。

3) 特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法であって、前記酸化防止剤分散液が酸化防止剤の融点以上に一旦加熱されたものである方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水を媒体とする懸濁重合法による塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。(従来の技術)

従来、塩化ビニル系重合体の製造時に酸化防止剤を重合系に添加することは公知であり、その目的とするところは、(1)重合反応の遅延あるいは停止、(2)製品である塩化ビニル系樹脂中に酸化防止剤を均一に分散せしめることによる塩化ビニル系樹脂の劣化防止等である。いずれの場合も、酸化防止剤添加による効果を最大に発揮させるためには、懸濁重合系に酸化防止剤を均一分散させることが必要である。

酸化防止剤としては、従来、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、

リン系酸化防止剤等があるが、これらは通常粉末であるため所定量を自動的に装入することは困難である。特に、重合中は、系内が加圧状態であるため粉末状の酸化防止剤を所要量圧入するのはことさら困難である。

このため、従来より酸化防止剤を適当な有機溶剤に溶かし、溶液として添加することが行なわれていた。この方法によれば酸化防止剤の自動装入が可能になるが、溶剤回収の必要性が生じたり、溶剤が得られる塩化ビニル系樹脂中に残存して品質低下の原因となったり、溶剤が回収される未反応単量体に混入したり、水性媒体で行なう懸濁重合の場合には廃水中のCODが上昇するなどの問題があった。

そこで、最近、粉末状の酸化防止剤を、乳化剤単独あるいは乳化剤と懸濁剤を併用して、水中に分散させてエマルジョンの状態とし、重合系に添加する方法が提案されている（特開昭60-149608号、同60-186547号）。

（発明が解決しようとする問題点）

分散液を、前記の重合系に添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法を提供するものである。

本発明に用いる酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などがあげられ、特に、融点が30℃以上100℃未満であるものが好ましい。このような融点を有する酸化防止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、t-ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（BHT）、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1-6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3,

しかし、上記の乳化剤を使用してエマルジョンとして酸化防止剤を添加する方法では、得られる塩化ビニル系樹脂が乳化剤の混入により熱安定性、保存安定性が低下する。また、重合反応を停止させる目的で添加する場合には停止効果が不十分となりがちであり、重合終了時に添加する場合には、その後に樹脂の熱処理を行なうと塩化ビニル系樹脂の可塑吸収性が劣るものとなるなどの問題を有している。

そこで本発明の目的は、溶剤も乳化剤も使用せずに酸化防止剤の自動装入が可能であり、酸化防止剤添加の所期の効果を十分に達成して高品質の塩化ビニル系樹脂が得られる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

すなわち、本発明は、塩化ビニル又は塩化ビニルを含むビニル系単量体を水性媒体中において懸濁重合法により重合する塩化ビニル系重合体の製造方法において、

酸化防止剤、懸濁剤及び水からなる酸化防止剤

5-トリアジン、2, 2-チオージエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2-チオビス〔4-メチル-6-tert-ブチルフェノール〕などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの酸化防止剤は単独でもよいし、二種以上組合せても差しつかえない。上記例示の酸化防止剤の中でも特に好ましいものとしては、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、t-ブチルヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が挙げられる。

また、本発明の方法において、酸化防止剤分散液の調製に用いる懸濁剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキ

シプロビルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。中でも好ましいものは、ケン化度60～98%、重合度600～3000の水溶性ポリビニルアルコールである。ケン化度が60%より低いと水に溶けにくくなり、ケン化度98%を超える完全ケン化ポリビニルアルコールでは保存中にゲル状となりやすいからである。また、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸などを適宜併用してもよい。

本発明に用いる酸化防止剤分散液の調製は、例えば、加熱、冷却用のジャケットおよび攪拌機付の溶解槽に水を仕込み、懸濁剤および粉末の酸化防止剤を投入して攪拌しながら分散させることにより行なうことができる。この際に、酸化防止剤の分散後に、ジャケット加熱により酸化防止剤の融点以上に昇温し、充分均一になったところで冷却することが好ましく、この加熱操作により酸化防止剤分散液は酸化防止剤に均一に分散した水性分散液として得られる。

る仕込みが好ましい。酸化防止剤分散液の添加量は(純水換算で)、仕込み単量体量に対して0.001～1.0% (重量) が好ましい。0.001%未満では塩化ビニル系樹脂の劣化を防止することができず、1.0%を超えると酸化防止効果のそれ以上の向上は期待できないため経済的に不利であるばかりでなく、廃水中のCODが増加する恐れがある。

本発明の方法は、従来公知の塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体を含むビニル系単量体混合物のいずれの水性懸濁重合にも適用することができる。

塩化ビニル以外のビニル系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、等の α -オレフィン、アクリル酸およびそのエステル類、メタクリル酸およびそのエステル類、マレイン酸およびそのエステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルビニルエー

上記分散液の調製の際に用いる分散手段は特に制限はなく攪拌翼の形態としては、パドル、プロペラ、タービン、ブルマージン、ファウドラ等の一般的なものでよい。また、必要に応じてホモジナイザー等を併用することも可能であるし、加圧式高圧ポンプ、コロイドミル、ノズル又はオリフィスからの高圧噴出及び超音波などを用いてもよい。

分散液中の酸化防止剤の分散粒子の粒径は保存安定性の点から20 μ m以下とすることが好ましく、濃度は約5～50%が好ましい。

また懸濁剤の濃度は、特に制限はなく、保存安定性及びポンプでの仕込み易さ(即ち、分散液とした場合の粘度)を考慮して適宜決めればよいが、通常約1～30%が好ましい。

分散液の調製に使用する水は特に制限はないが、蒸留水又は脱イオン水の使用が好ましい。

上記酸化防止剤分散液の添加時期は、添加目的によって重合開始前、重合中、重合終了後のいずれでも可能であり、作業の容易性からポンプによ

テル等のビニル化合物及びこれらの混合物が挙げられる。

該水性懸濁重合では、一般に、単量体100重量部に対し水80～300重量部が用いられ、重合温度は通常35～70℃で行なわれる。

使用できる重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジオクチルパーオキシジカーボネート、ジラウリルパーオキシジカーボネート、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジターシャリーブチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-メトキシプロピル)パーオキシジカーボネート、ジベンジルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジターシャリーブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物、ターシャリーブチルパーオキシ

ネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカネート、ターシャリーブチルパーオキシビバレート、 α -クミルパーオキシビバレート、アミルパーオキシビバレート、ジターシャリーブチルオギザレート、イソブチルパーオキサイド等のパーオキサイド類が挙げられ、これらは重合反応速度を均一化する為に組み合わせて使っても良い。

水性懸濁重合で使用する分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルローズ誘導体、無水マレイン酸-スチレン共重合体、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体、ゼラチン等があげられる。さらに塩化ビニルの重合に利用される重合調整剤、連鎖移動剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、pH調整剤等を適宜添加することも任意である。

(実施例)

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例 1

(1) 酸化防止剤水性分散液の調製

を脱水、乾燥させた。

実施例 2

(1) 酸化防止剤水性分散液の調製

実施例 1 (1)においてポリビニルアルコールの使用量を10gに変え、トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)の使用量を75gに変えた以外は実施例 1 (1)と同様にして水性分散液を調製した。

(2) 塩化ビニル重合体の製造

実施例 1 (2)において、水性分散液として、上記(1)で調製したもの50gを使用した以外は実施例 1 (2)と同様にして塩化ビニル重合体を製造した。

実施例 3

(1) 酸化防止剤水性分散液の調製

実施例 1 (1)において、ケン化度79.5%、平均重合度2550のポリビニルアルコール15gの代わりに、ケン化度72.5%、平均重合度780のポリビニルアルコール35gを用いた以外は同様にして水性分散液の調製を行なった。

内容積 300ccのビーカーに脱イオン水210g、ケン化度79.5%、平均重合度2550のポリビニルアルコール15g、トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) (融点80℃) 25gを投入し、攪拌しながら82℃まで昇温し均一に分散した時点で冷却し、均一な酸化防止剤水性分散液を得た。

(2) 懸濁重合法による塩化ビニル重合体の製造

内容積 100gのステンレス製重合缶に脱イオン水60kg、部分ケン化ポリビニルアルコール25g、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート15gを仕込んだ。缶内を40mmHgになるまで脱気したのち、塩化ビニル単量体を30kg仕込み、攪拌しながら57℃まで昇温し、この温度に保持したまま重合反応を行なわせた。缶内圧が 6.5kg/cm²Gに達した時点で、(1)で調製した酸化防止剤の水性分散液150gをポンプで圧入した、その後未反応単量体を回収しながら、缶内温を上昇させ、80℃で30分保った後冷却した。得られた重合体スラリー

(2) 塩化ビニル重合体の製造

実施例 1 (2)において、水性分散液として上記(1)で調製したもの162gを使用した以外は同様にして塩化ビニル重合体の製造を行なった。

比較例 1

(1) 酸化防止剤溶液の調製

トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) 15gをメタノール100gに溶解した。

(2) 塩化ビニル重合体の製造

実施例 1 (2)において、水性分散液の代わりに上記メタノール溶液を用いた以外は同様にして塩化ビニル重合体の製造を行なった。

比較例 2

(1) 酸化防止剤水性分散液の調製

トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) 40部(重量)、脱イオン水57部、ソルビタンモノラウレート3部をボールミル中に

入れて粉碎分散し均一な水性分散液を調製した。

② 塩化ビニル重合体の製造

実施例1②において、水性分散液として、上記(1)で調製した分散液37.5g用いた以外は同様にして塩化ビニル重合体の製造を行なった。

以上の実施例及び比較例で調製した酸化防止剤分散液における分散粒子の粒径、粘度及び保存安定性を測定した。得られた塩化ビニル重合体の可塑剤吸収性及び初期着色性を測定した。さらに、重合後の廃水中のCODを測定した。結果を第1表に示す。なお、酸化防止剤分散液の保存安定性、及び塩化ビニル重合体の初期着色性は下記の基準で評価した。また、可塑剤吸収性は、塩化ビニル重合体を規定量の可塑剤に浸して放置する。その後遠心分離機にかけて未吸収の可塑剤を分離後、塩化ビニル重合体の重量増分から可塑剤吸収量を求め評価した。

○酸化防止剤分散液の保存安定性

◎：1昼夜放置しても沈降しない

△：6時間以上放置すると沈降する

×：1時間以内に沈降する

○塩化ビニル重合体の初期着色性

実施例1②において酸化防止剤の水性分散液を投入しない以外は同様にして製造した塩化ビニル重合体と比較して評価した。

◎：優れている

△：ほぼ同等

×：劣っている

第1表

実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
5	7	6	1	5
340	300	200	1	80
◎	◎	◎	1	△
12.4	12.6	12.8	13.0	13.7
◎	◎	◎	◎	×
120	80	100	1000	80
平均粒径 (μm)	粘度 (cP) 25℃	保存安定性	可塑剤吸収性	初期着色性
廃水のCOD (ppm)	廃水のCOD (ppm)			

(発明の効果)

本発明の方法によると、酸化防止剤を重合系に自動投入することが可能である。得られる塩化ビニル重合体は保存安定性、熱安定性、可塑剤吸収性が高いなど高品質である。また、廃水中のCODが低く環境衛生上の利点も大きい。

代理人 弁理士 岩見谷 周志